

**METHOD FOR TREATMENT OF POLYESTER RESIN**

**Publication number:** JP9249744

**Publication date:** 1997-09-22

**Inventor:** KONO JUNICHI

**Applicant:** NIPPON ESTER CO LTD

**Classification:**

**- international:** **C08G63/80; C08G63/78; C08G63/88; C08G63/00;**  
(IPC1-7): C08G63/88; C08G63/80

**- european:**

**Application number:** JP19960087465 19960314

**Priority number(s):** JP19960087465 19960314

**Report a data error here**

**Abstract of JP9249744**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a process for producing a polyethylene terephthalate or a polyester resin mainly comprising the same, which is usable for bottles, films, sheets, fibers and foams and which is capable of decreasing a stain of a mold during the molding. **SOLUTION:** In the production of a polyethylene terephthalate having a limiting viscosity of 0.6 to 1.2 or a polyester resin mainly comprising the same through the liquid-phase polycondensation step and solid-phase polymerization step, a wet heat treatment is conducted at a temp. of 150 deg.C to the melting point of the polyester resin minus 10 deg.C for at least 1hr while flowing  $1 \times 10^{-3}$  to  $1 \times 10^{-1}$  l/hr, per gram of the polyester resin, of an inert gas having a water content of  $5 \times 10^{-2}$  to  $1 \times 10^{-4}$  ppm before, after or in the solid-phase polymerization step.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-249744

(43)公開日 平成9年(1997)9月22日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 63/88	N L T		C 0 8 G 63/88	N L T
63/80	N M L		63/80	N M L

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平8-87465

(22)出願日 平成8年(1996)3月14日

(71)出願人 000228073

日本エステル株式会社

愛知県岡崎市日名北町4番地1

(72)発明者 河野 順一

愛知県岡崎市日名北町4-1

(54)【発明の名称】 ポリエステル樹脂の処理方法

(57)【要約】

【課題】 ボトル、フィルム、シート、繊維、発泡体等に好適に利用でき、成形時の金型汚染を少なくすることができるポリエチレンテレフタレート又はこれを主体とするポリエステル樹脂を得る方法を提供する。

【解決手段】 液相重縮合工程及び固相重合工程を経て極限粘度が0.6～1.2のポリエチレンテレフタレート又はこれを主体とするポリエステル樹脂を製造するに際し、固相重合工程前又は固相重合工程後もしくは固相重合工程と同時に、水分量が $5 \times 10^2 \sim 1 \times 10^4$  ppmの不活性ガスを、ポリエステル樹脂1 gに対して $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1}$  l/hrの流量で流しながら、150℃～(ポリエステル樹脂の融点-10℃)の温度で1時間以上湿熱処理を行う。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 液相重縮合工程及び固相重合工程を経て極限粘度が0.6～1.2のポリエチレンテレフタレート又はこれを主体とするポリエステル樹脂を製造するに際し、固相重合工程前又は固相重合工程後もしくは固相重合工程と同時に、水分量が $5 \times 10^2 \sim 1 \times 10^4$  ppmの不活性ガスを、ポリエステル樹脂1 gに対して $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1}$  l/hrの流量で流しながら、150℃～（ポリエステル樹脂の融点-10℃）の温度で1時間以上湿熱処理を行うことを特徴とするポリエステル樹脂の処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ボトル、フィルム、シート、繊維、発泡体等に好適に利用でき、成形時の金型汚染を少なくすることができるポリエチレンテレフタレート（PET）又はこれを主体とするポリエステル樹脂の処理方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】PET樹脂は、機械的強度、化学的安定性、耐熱性、透明性、ガスバリアー性等に優れており、また軽量、安価であるため、ボトル、フィルム、シート、繊維、発泡体等に幅広く用いられ、特に、炭酸飲料、果汁飲料、液体調味料、食用油、酒、ワイン等、飲食料品の充填用容器の素材として好適である。

【0003】このようなPET樹脂は、テレフタル酸成分とエチレングリコール成分とをエステル化した後、重縮合触媒の存在下で液相重縮合し、次いで固相重合して得ることができる。

【0004】そしてこのPET樹脂を、射出成形機等の成形機に供給してボトル用プリフォームを成形し、このプリフォームを所定形状の金型に挿入して延伸ブロー成形したり、さらに熱処理（ヒートセット）して、ボトルに成形するのが一般的な方法である。

【0005】しかし、上記した方法に用いられるPET樹脂には、エチレンテレフタレート環状三量体（CTET）等のオリゴマーが少なからず含まれており、このオリゴマーが延伸ブロー成形時に金型のガス排気口、排気管等に付着するため、金型汚染が発生しやすかった。また、このような金型汚染は、得られるボトルの表面荒れや白化の原因となるため、金型を頻繁に洗浄する必要があり、生産性が著しく低下するという問題があった。

【0006】さらに、延伸ブロー成形法によるボトルの成形以外にも、上記のPET樹脂を用いてフィルム化すると、フィルムの白化やドロップアウト等が発生しやすかった。したがって、成形時にCTET等のオリゴマーが生成しにくく、その含有量の少ないPET樹脂が望まれていた。

【0007】従来より、再溶融してもCTET等のオリゴマーが発生しにくいPET樹脂について幾つかの提案がなされている。例えば、特開昭56-118420号公報に

は、液相重縮合工程を経て製造されたPET樹脂を水の共存下で加熱し、PET樹脂中に含まれているオリゴマーを加水分解する方法が提案されている。しかし、この方法では加水分解された直鎖状のオリゴマーやモノマー等が成形時に金型に多量に付着するという問題があった。

【0008】また、液相重縮合工程及び固相重合工程を経てPET樹脂を製造するに際し、固相重合工程後に熱水又は水蒸気処理を行い、PET樹脂中に含まれている重縮合触媒を失活させることによって、成形時にCTET等のオリゴマーの発生を抑制する方法が提案されている（特開平3-174441号公報、特公平7-37515号公報）。しかし、これらの方法では、重縮合触媒を失活させるために、固相重合装置の他に熱水処理装置や水蒸気処理装置を必要とし、コスト高になるという問題があった。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、成形時にCTET等のオリゴマーによる金型汚染を少なくすることができるPET又はこれを主体とするポリエステル樹脂の処理方法を提供しようとするものである。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、PET又はこれを主体とするポリエステル樹脂を、特定の水分量の不活性ガスを特定の流量で流しながら高温下で湿熱処理することにより、この目的が達成されることを見出し、本発明に到達した。

【0011】すなわち、本発明の要旨は次の通りである。液相重縮合工程及び固相重合工程を経て極限粘度が0.6～1.2のPET又はこれを主体とするポリエステル樹脂を製造するに際し、固相重合工程前又は固相重合工程後もしくは固相重合工程と同時に、水分量が $5 \times 10^2 \sim 1 \times 10^4$  ppmの不活性ガスを、ポリエステル樹脂1 gに対して $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1}$  l/hrの流量で流しながら、150℃～（ポリエステル樹脂の融点-10℃）の温度で1時間以上湿熱処理を行うことを特徴とするポリエステル樹脂の処理方法。

## 【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

【0013】本発明におけるPET又はこれを主体とするポリエステル樹脂は、テレフタル酸成分とエチレングリコール成分とを主成分として製造されるものである。

【0014】ポリエステル樹脂の極限粘度は0.6～1.2であることが必要であり、0.7～1.1であることが特に好ましい。極限粘度が0.6未満では成形体の機械的特性が低下するので好ましくなく、極限粘度が1.2を超えると成形温度を高くする必要があるので好ましくない。

【0015】ポリエステル樹脂には、上記成分の他に、

フタル酸、イソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸成分、トリメリット酸、ピロメリット酸等の芳香族多価カルボン酸及びその酸無水物、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸成分、プロピレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール等の脂肪族ジオール成分、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の脂肪族多価アルコール成分、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジエタノール等の脂環族ジオール成分、ビスフェノールAやビスフェノールSのエチレンオキシド付加体等の芳香族ジオール成分、4-ヒドロキシ安息香酸、ε-カプロラクトン等のヒドロキシカルボン酸成分等の共重合成分がPET樹脂の特性を損なわない範囲で含有されていてもよい。

【0016】次に、液相重縮合工程によりポリエステル樹脂を製造する方法について説明する。

【0017】例えば、エステル交換法で製造する方法としては、テレフタル酸ジメチルとエチレングリコールとを用い、窒素ガス下、160～280℃の温度でエステル交換反応を行い、得られたエステル交換反応生成物を重縮合反応させる方法がある。また、直接エステル化法で製造する方法としては、テレフタル酸とエチレングリコールとを用い、窒素ガス下又は加圧下、160～280℃の温度でエステル化反応を行い、得られたエステル化反応生成物を重縮合反応させる方法がある。さらに、テレフタル酸とエチレングリコールとのエステル化反応により得られるビス(β-ヒドロキシエチル)テレフタレート及びその低重合体に、テレフタル酸とエチレングリコールとを添加して、窒素ガス下、160～280℃の温度でエステル化反応を行い、得られたエステル化反応生成物を重縮合反応させる方法等がある。

【0018】重縮合反応は、重縮合触媒の存在下、通常0.01～13.3 hPa程度の減圧下で260～310℃、好ましくは275～290℃の温度で行う。重縮合触媒としては、アンチモン、ゲルマニウム、スズ、チタン、亜鉛、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム、マンガン、コバルト等の金属の化合物や5-スルホサリチル酸、o-スルホ安息香酸無水物等の有機スルホン酸化合物が好適に用いられる。触媒の添加量は、ポリエステルを構成する酸成分1モルに対して $1 \times 10^{-5}$ ～ $1 \times 10^{-2}$ モルが好ましく、 $5 \times 10^{-5}$ ～ $5 \times 10^{-3}$ モルがより好ましく、 $1 \times 10^{-4}$ ～ $3 \times 10^{-3}$ モルが特に好ましい。

【0019】なお、ポリエステル樹脂の製造に際し、ト

リメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリフェニルホスファイト、ジブチルホスフェート、リン酸、ポリリン酸等の熱安定剤、ヒンダードフェノール化合物のような酸化防止剤、コバルト化合物のような色調改良剤の他、紫外線吸収剤や光安定剤等の添加物を含有させてもよい。

【0020】上記の液相重縮合工程で得られたポリエステル樹脂は、重縮合反応が完結した段階で重縮合反応器から粒状(チップ状)に払出される。このチップは、通常は平均長2～5mm、平均径1～4mmを有することが望ましい。

【0021】本発明においては、このようにして得られたチップを次の固相重合工程に供給する。

【0022】固相重合は、不活性ガス流通下又は減圧下で、融点未満の温度で10時間以上行うことが好ましい。この際、重合温度は融点よりも10℃以上低く、かつ180℃以上とすることがより好ましい。温度が180℃未満ではC T E T等のオリゴマーの減少速度が遅く、長時間の固相重合時間を要するので好ましくない。また、融点付近の温度では当然ながらチップが融着するので好ましくない。

【0023】なお、不活性ガスとは、ポリエステル樹脂の固相重合において樹脂性能の劣化を生じることのない気体を意味し、一般的には安価な窒素ガスが用いられる。不活性ガス中の水分量は、固相重合中にポリエステル樹脂の極限粘度が低下しない範囲であれば任意に選ぶことができるが、通常は $5 \times 10^2$  ppm未満であることが好ましい。また、減圧下で固相重合する場合には、その減圧度は67 hPa以下であることが好ましい。

【0024】上記した液相重縮合工程及び固相重合工程を経て製造されたポリエステル樹脂は、通常はC T E T含有量が0.60重量%以下のものであるが、樹脂中に重縮合触媒が残留されているため、成形時に再溶融するとC T E Tが増加して、金型汚染を引き起こす。

【0025】したがって、本発明においては、ポリエステル樹脂を、固相重合工程前又は固相重合工程後もしくは固相重合工程と同時に湿熱処理を行うことが必要である。なお、固相重合工程と同時に湿熱処理を行うとは、ポリエステル樹脂の極限粘度が低下しない程度の水分量の不活性ガスを特定の流量で流しながら、湿熱処理と固相重合とを同時に行うことであり、この処理により樹脂中のC T E T等のオリゴマーと残留する重縮合触媒とを除去することができる。

【0026】本発明における湿熱処理は、不活性ガスを流しながら行う必要があり、不活性ガスとしては、固相重合で使用する気体と同じ気体を使用することが好ましく、通常は窒素ガスが用いられる。不活性ガス中の水分量は $5 \times 10^2$ ～ $1 \times 10^4$  ppmとする必要があり、 $1 \times 10^3$ ～ $1 \times 10^4$  ppmとするのが好ましく、 $3 \times 10^3$ ～ $8 \times 10^3$  ppmとするのがより好ましい。水分量が $5 \times 10^2$  ppm未満で

は、重縮合触媒の失活が不十分で、ボトルやフィルムの成形時に金型汚染を引き起こすので好ましくない。また逆に、水分量が $1 \times 10^4$  ppmを超えると、ポリエステル樹脂の加水分解が生じて極限粘度が低下するので好ましくない。

【0027】また、不活性ガスの流量は、ポリエステル樹脂1 gに対して $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1}$  l/hrとする必要がある。流量が $1 \times 10^{-3}$  l/hr未満でも、流量が $1 \times 10^{-1}$  l/hrを超えても、CTET含有量の小さいポリエステル樹脂が得られないので好ましくない。

【0028】さらに、湿熱処理の温度と時間は、 $150^\circ\text{C}$ ～（ポリエステル樹脂の融点 $-10^\circ\text{C}$ ）の温度で1時間以上とする必要があり、 $160^\circ\text{C}$ ～（ポリエステル樹脂の融点 $-20^\circ\text{C}$ ）の温度で2時間以上とするのが好ましい。湿熱処理の温度が $150^\circ\text{C}$ 未満では、ボトルやフィルムの成形時に金型汚染を引き起こすので好ましくない。また逆に、湿熱処理の温度が（ポリエステル樹脂の融点 $-10^\circ\text{C}$ ）を超えると、湿熱処理時にポリエステル樹脂が融着するので好ましくない。さらに、湿熱処理の時間が1時間未満では、ボトルやフィルムの成形時に金型汚染を引き起こすので好ましくない。

【0029】湿熱処理を行う装置としては、回転型固相重合装置、回転型乾燥器、流動床型乾燥器、種々の搅拌翼を有する乾燥器等、ポリエステル樹脂のチップを均一に加熱できるものなら任意のものが使用できるが、固相重合と湿熱処理とを同一の装置を用いて行うことが好ましい。すなわち、上記のいずれかの装置を使用して、不活性ガス中の水分量と流量とを調節すれば、ポリエステル樹脂を別々の装置に仕込み直すことなく、固相重合と湿熱処理とを同時に行うことができる。

【0030】本発明の処理方法により得られたポリエステル樹脂は、通常は、CTET含有量が0.60重量%以下であり、これを成形してボトルやフィルムとすることができる。

【0031】例えば、ボトルを得るには、まず初めに、PET樹脂のブロー成形で用いられている装置をそのまま使用して、射出成形もしくは押し出し成形によりプリフォームを成形する。次いで、このプリフォームをインジェクションブロー法、ホットパリソン法あるいはコールドパリソン法等の二軸延伸ブロー成形法を適用してボトルにする。

【0032】また、フィルムを得るには、ポリエステル樹脂に滑剤等を添加し、溶融押出しによりフィルム状に成形する。次いで、このフィルムを二軸延伸及び熱固定することにより二軸延伸フィルムとする。

【0033】さらに、ボトルやフィルム以外にも、本発明の処理方法により得られたポリエステル樹脂を用いて、シート、繊維、発泡体等にすることができる。

【0034】

【作用】通常、PET又はこれを主体とするポリエステ

ル樹脂から析出するオリゴマーは、CTETを主成分とするものである。CTET等のオリゴマーは、液相重縮合工程で生成し、ポリエステル樹脂中に2重量%程度含有されている。このオリゴマーを除去するには、得られたポリエステル樹脂を少なくとも $150^\circ\text{C}$ ～（ポリエステル樹脂の融点 $-10^\circ\text{C}$ ）の温度で熱処理することが好ましい。この範囲の温度にポリエステル樹脂を曝せば、減圧度や不活性ガス中の水分量、不活性ガスの流量によらず、ポリエステル樹脂中のオリゴマー含有量を低減させることができる。これは、CTET等の環状オリゴマーは、固体中でも環鎖平衡反応を行っており、溶融温度以下でも、環状オリゴマーが開環して鎖状オリゴマーとなりポリエステル樹脂から除去されるためである。

【0035】しかし、上記の熱処理工程でポリエステル樹脂中のCTET等の環状オリゴマーを低減しても、ポリエステル樹脂を再溶融すると、OH末端基等の作用により再びCTET等の環状オリゴマーがかなり生成するため、成形時に金型にそれらが析出してしまう。ところが、本発明の処理方法のように、水分を適量含んだ不活性ガスを特定の流量で流しながら、 $150^\circ\text{C}$ ～（ポリエステル樹脂の融点 $-10^\circ\text{C}$ ）の温度で湿熱処理すれば、重縮合触媒が失活されるため、ポリエステル樹脂を再溶融しても、CTET等の環状オリゴマー生成速度が遅くなり、成形時に金型汚染が引き起こされることがない。

【0036】

【実施例】次に、実施例により本発明を具体的に説明する。なお、実施例において特性値は次のようにして測定した。

(a) 極限粘度 $[\eta]$

フェノールと四塩化エタンとの等重量混合物を溶媒として、温度 $20^\circ\text{C}$ で測定し、dl/g単位で表した。

(b) CTET含有量

ポリエステル樹脂のチップ又はボトルの一部をヘキサフルオロイソプロパノール/クロロホルム（1/1、体積比）の混合溶媒に溶解した後、アセトニトリル中に投入してポリマーを沈澱させ、メンブランフィルターで濾過した濾液中のCTETを、高速液体クロマトグラフ（ウォーターズ社製、600E）で定量することにより求めた。

【0037】実施例1

ビス（ $\beta$ -ヒドロキシエチル）テレフタレート及びその低重合体の存在するエステル化反応缶に、テレフタル酸とエチレングリコールとのモル比1/1.6のスラリーを連続的に供給し、温度 $250^\circ\text{C}$ 、圧力50 hPaGの条件で反応させ、滞留時間8時間としてエステル化反応率95%の反応物を連続的に得た。この反応物60kgを重縮合反応器に移送し、テレフタル酸成分1モルに対して $3 \times 10^{-4}$ モルの二酸化ゲルマニウムを加えた後、重縮合反応器中を徐々に減圧にして、最終的に圧力0.67 hPa、温度 $280^\circ\text{C}$ で5時間、液相重縮合反応を行った。重縮合反応が完結した時点で、重縮合反応器からポリエステル樹脂を払出し

て、平均長4mm、平均径2mmのポリエステル樹脂のチップを得た。このポリエステル樹脂の $[\eta]$ は0.65であった。次いで、このチップを回転型固相重合装置に仕込み、水分量10 ppmの窒素ガスを、ポリエステル樹脂1gに対して $2 \times 10^{-2}$  l/hrの流量で流しながら、70℃で2時間予備乾燥した後、130℃で4時間加熱して結晶化させた。続いて、水分量 $5 \times 10^3$  ppmの窒素ガスを、ポリエステル樹脂1gに対して $2 \times 10^{-2}$  l/hrの流量で流しながら、210℃で8時間湿熱処理を行った。最後に、湿熱処理されたポリエステル樹脂のチップを、水分量 $4 \times 10^2$  ppmの窒素ガスを、ポリエステル樹脂1gに対して $4 \times 10^2$  ppm l/hrの流量で流しながら、210℃で4時間固相重合を行った。この固相重合後のポリエステル樹脂の $[\eta]$ は0.70、CTET含有量は0.40重量%であった。上記の方法により得られたポリエステル樹脂のチップを使用し、シリンダー各部及びノズル温度280℃、スクリュウ回転数100rpm、射出時間10秒、金型冷却水温度20℃に設定した射出成形機（日精エーエスビー社製、ABS-50HT型）を用いてプリフォームを成形した。次いで、このプリフォームを予熱炉90℃、ブロー圧2MPa、成形サイクル10秒で延伸ブロー成形し、胴部平均肉厚300 $\mu$ m、内容積1リットルのボトルを作製し、160℃に設定した金型内で圧縮緊張処理した後、10秒間ヒートセットした。得られたボトル中のCTET含有量は0.51重量%であった。さらに、上記の条件で2000本のボトルを連続成形したが、射出成形、延伸ブロー成形及びヒートセットのいずれにおいても金型汚染は認められなかった。得られたポリエステル樹脂及びボトルの特性値を表1に示す。

#### 【0038】実施例2～5

液相重縮合工程後のポリエステル樹脂の $[\eta]$ 、湿熱処理条件及び固相重合条件を表1に示したように変えた以外は、実施例1と同様にしてポリエステル樹脂を製造し、これを用いてボトルを作製した。得られたポリエステル樹脂及びボトルの特性値を表1に示す。

#### 【0039】実施例6

まず初めに、実施例1と同様にして液相重縮合反応を行い、重縮合反応が完結した時点で、重縮合反応器からポリエステル樹脂を払出して、平均長4mm、平均径2mmのポリエステル樹脂のチップを得た。次いで、このチップを回転型固相重合装置に仕込み、水分量10 ppmの窒素ガスを、ポリエステル樹脂1gに対して $2 \times 10^{-2}$  l/hrの流量で流しながら、70℃で2時間予備乾燥した後、130℃で4時間加熱して結晶化させた。続いて、水分量 $2 \times 10^2$  ppmの窒素ガスを、ポリエステル樹脂1gに対して $2$

$\times 10^{-2}$  l/hrの流量で流しながら、210℃で10時間固相重合を行った。最後に、固相重合されたポリエステル樹脂のチップを、水分量 $5 \times 10^3$  ppmの窒素ガスを、ポリエステル樹脂1gに対して $2 \times 10^{-2}$  l/hrの流量で流しながら、210℃で8時間湿熱処理を行った。上記の方法により得られたポリエステル樹脂のチップを、0.67 hPaの減圧下、130℃で8時間乾燥させた後、実施例1と同様にしてボトルを作製した。得られたポリエステル樹脂及びボトルの特性値を表1に示す。

#### 【0040】実施例7

まず初めに、実施例1と同様にして液相重縮合反応を行い、重縮合反応が完結した時点で、重縮合反応器からポリエステル樹脂を払出して、平均長4mm、平均径2mmのポリエステル樹脂のチップを得た。次いで、このチップを回転型固相重合装置に仕込み、水分量10 ppmの窒素ガスを、ポリエステル樹脂1gに対して $2 \times 10^{-2}$  l/hrの流量で流しながら、70℃で2時間予備乾燥した後、130℃で4時間加熱して結晶化させた。続いて、水分量 $1 \times 10^3$  ppmの窒素ガスを、ポリエステル樹脂1gに対して $2 \times 10^{-2}$  l/hrの流量で流しながら、210℃で18時間加熱して、固相重合と同時に湿熱処理を行った。上記の方法により得られたポリエステル樹脂のチップを、0.67 hPaの減圧下、130℃で8時間乾燥させた後、実施例1と同様にしてボトルを作製した。得られたポリエステル樹脂及びボトルの特性値を表1に示す。

#### 【0041】比較例1～5

液相重縮合工程後のポリエステル樹脂の $[\eta]$ 、湿熱処理条件及び固相重合条件を表1に示したように変えた以外は、実施例1と同様にしてポリエステル樹脂を製造し、これを用いてボトルを作製した。なお、比較例1は、湿熱処理後の $[\eta]$ が0.50まで低下し、その後、固相重合を行ったが、 $[\eta]$ が十分に上がらず、実用に供することのできるボトルが得られなかった。比較例2は、湿熱処理に用いた窒素ガスの水分量が少なくて重縮合触媒が十分に失活されず、成形時に金型が汚染された。比較例3及び比較例4は、窒素ガスの流量が適当でなく、湿熱処理によりポリマーやオリゴマーの一部が加水分解され、その後、固相重合を行ったが、分解生成物が低減できず、成形時に金型が汚染された。比較例5は、湿熱処理の温度が低くて重縮合触媒が十分に失活されず、成形時に金型が汚染された。得られたポリエステル樹脂及びボトルの特性値を表1に示す。

#### 【0042】

#### 【表1】

		液相重合 工程後の ポリエステル の $[\eta]$	湿熱処理条件				固相重合条件				成形前の ポリエステルの $[\eta]$	CTET含有量(wt%)		成形時の 材料の 析出
			窒素ガス中 の水分量 (ppm)	窒素ガス の流量 (l/hr)	処理 温度 (°C)	処理 時間 (hr)	窒素ガス中 の水分量 (ppm)	窒素ガス の流量 (l/hr)	重合 温度 (°C)	重合 時間 (hr)		成形前の ポリエステルの $[\eta]$	ボトル	
実 施 例	1	0.65	$5 \times 10^3$	$2 \times 10^{-2}$	210	8	$4 \times 10^3$	$2 \times 10^{-2}$	210	4	0.70	0.40	0.51	なし
	2	0.65	$9 \times 10^3$	$2 \times 10^{-2}$	200	8	$3 \times 10^3$	$2 \times 10^{-2}$	200	4	0.70	0.47	0.58	なし
	3	0.75	$2 \times 10^3$	$5 \times 10^{-3}$	230	2	$3 \times 10^3$	$2 \times 10^{-2}$	230	15	1.15	0.23	0.41	なし
	4	0.55	$7 \times 10^3$	$8 \times 10^{-2}$	220	8	$4 \times 10^3$	$2 \times 10^{-2}$	220	10	0.75	0.35	0.51	なし
	5	0.75	$5 \times 10^3$	$2 \times 10^{-2}$	150	8	$4 \times 10^3$	$2 \times 10^{-2}$	190	15	0.78	0.56	0.65	なし
	6	0.65	$5 \times 10^3$	$2 \times 10^{-3}$	210	8	$2 \times 10^3$	$2 \times 10^{-2}$	210	10	0.75	0.35	0.48	なし
	7	0.75	$1 \times 10^3$	$2 \times 10^{-2}$	210	18	—	—	—	—	0.77	0.39	0.50	なし
比 較 例	1	0.75	$1.3 \times 10^4$	$2 \times 10^{-2}$	210	8	$4 \times 10^3$	$2 \times 10^{-2}$	210	21	0.54	—	—	あり
	2	0.65	$4 \times 10^3$	$2 \times 10^{-2}$	210	8	$4 \times 10^3$	$2 \times 10^{-2}$	210	4	0.72	0.40	0.76	あり
	3	0.75	$5 \times 10^3$	$7 \times 10^{-4}$	210	8	$4 \times 10^3$	$2 \times 10^{-2}$	210	4	0.65	0.67	0.78	あり
	4	0.75	$5 \times 10^3$	$1.5 \times 10^{-1}$	210	8	$4 \times 10^3$	$2 \times 10^{-2}$	210	4	0.60	0.60	0.75	あり
	5	0.65	$9 \times 10^3$	$5 \times 10^{-2}$	130	2	$4 \times 10^3$	$2 \times 10^{-1}$	220	20	0.82	0.38	0.85	あり

【0043】

【発明の効果】本発明によれば、ボトル、フィルム、シート、繊維、発泡体等に好適に利用でき、成形時の金型

汚染を少なくすることができるPET又はこれを主体とするポリエステル樹脂を得ることができる。